



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 21 978 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
H 01 M 8/02

②① Aktenzeichen: 198 21 978.4
②② Anmeldetag: 18. 5. 98
④③ Offenlegungstag: 25. 11. 99

DE 198 21 978 A 1

⑦① Anmelder:
Fa. Carl Freudenberg, 69469 Weinheim, DE

⑦② Erfinder:
Stimming, Ulrich, Prof., 80798 München, DE

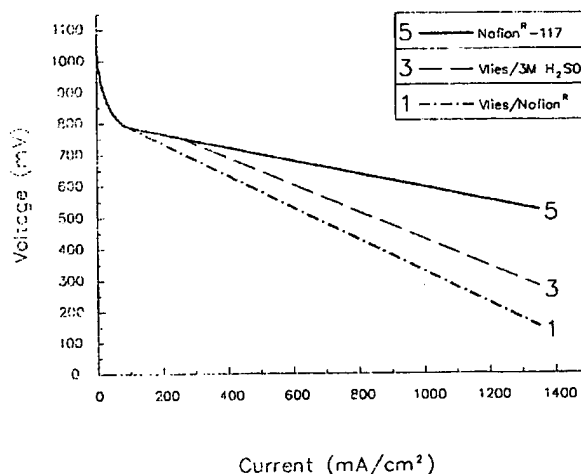
⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE 24 16 520 B2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Membran-Elektroden-Einheit für eine Brennstoffzelle

⑤⑦ Eine Membran-Elektroden-Einheit für eine Brennstoffzelle, umfassend eine gegebenenfalls mit einem Katalysator beschichtete Anode, eine gegebenenfalls mit einem Katalysator beschichtete Kathode und einen zwischen der Anode und Kathode befindlichen Protonenleiter. Der Protonenleiter ist durch einen Mikrofaser-Vliesstoff gebildet, der mit einem Elektrolyten bis zur Sättigung getränkt ist; wobei der Vliesstoff bei Temperaturen bis zu +200°C sowie unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen chemisch inert gegenüber dem Elektrolyten ist, wobei das Vliesstoffgewicht: 20 bis 200 g/m² beträgt; wobei die Vliesstoffdicke kleiner ist als 1 mm und wobei das Porenvolumen 65 bis 92% beträgt.



DE 198 21 978 A 1

Beschreibung

Technisches Gebiet

- 5 Die Erfindung betrifft eine Membran-Elektroden-Einheit für eine Brennstoffzelle, umfassend eine gegebenenfalls mit einem Katalysator beschichtete Anode, eine gegebenenfalls mit einem Katalysator beschichtete Kathode, einen zwischen der Anode und Kathode befindlichen Protonenleiter.

Stand der Technik

- 10 Eine solche Einheit ist bekannt. Sie bewirkt eine Trennung von ionischem und elektrischem Weg bei der Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Reaktionsgasen oder Strömungskomponenten in einer Brennstoffzelle zwecks direkter Umwandlung chemischer in elektrische Energie.

- Wesen und Wirkungsweise verschiedener Typen von Brennstoffzellen sind beschrieben von K.-D. Kreuer und J. Maier in "Spektrum der Wissenschaft" (Juli 1995), 92-96.

- 15 Die Elektroden müssen sehr gute Elektronenleiter sein (elektrischer Widerstand um $0,1 \Omega \text{ cm}^{-1}$). Sie sollen – im Verein mit der Elektrolytoberfläche – die erforderliche Reaktion katalysieren. Der Elektrolyt muß eine hohe Ionenleitfähigkeit haben bei möglichst geringer elektronischer Leitfähigkeit. Er muß außerdem möglichst undurchlässig für die Ausgangsgase sein. Alle Materialien sollen untereinander sowie mit den Reaktionsteilnehmern chemisch inert sein, dürfen also keine unerwünschten Verbindungen miteinander eingehen unter den stark oxidierenden Bedingungen an der Kathode sowie den stark reduzierenden Bedingungen an der Anode.

- 20 Um mehrere Einzelzellen zu Zellenstapeln zu verschalten, muß eine hinreichende mechanische Belastbarkeit der in den Einzelzellen enthaltenen, festen Bestandteile gegeben sein. Ferner spielen Material- und Prozeßkosten, Lebensdauer und Umweltverträglichkeit der Zellenbestandteile eine wichtige Rolle.

- 25 Für Betriebstemperaturen von 80 bis 90°C haben sich protonenleitende Polymermembranen bei Brennstoffzellen durchgesetzt. Sie vereinen in sich die Fähigkeit von Flüssigkeiten, den Molekülen und Protonen eine freie Beweglichkeit zu geben, und diejenige von Feststoffen, formstabil zu sein. Nahezu ideal werden diese Anforderungen von einer perfluorierten Ionomermembran auf Basis von Polytetrafluorethylen mit sulfonierten Perfluorvinylether-Seitenketten erfüllt. Dieser Werkstoff besteht aus hydrophoben und hydrophilen Bereichen, die sich in Gegenwart von Wasser unter Ausbildung einer gelartigen aber dennoch formstabilen Membran entmischen. Die hydrophobe Hauptkette des Polymeren ist gegen Oxidation und Reduktion sehr beständig und verleiht der Membran auch in gequollenem Zustand ein formstabiles Gerüst. Die in Wasser gequollenen hydrophilen, flüssigkeitsähnlichen sulfonsäurehaltigen Seitenketten ermöglichen die sehr gute Protonenleitfähigkeit. Die Porengröße von wenigen Nanometern entspricht den Abmessungen einiger weniger Wassermoleküle. Die Gegenwart des Wassers ermöglicht eine hohe Protonenbeweglichkeit in den Kanälen und Poren.

- 35 Nachteilig an diesem Kationenaustauscher ist, wie bereits in der zitierten Literaturstelle beschrieben, sein hoher Preis, bedingt durch das aufwendige Herstellungsverfahren. Ferner bereitet auch seine Entsorgung bzw. das Recycling ökologische Probleme.

- Im Betrieb der Brennstoffzelle neigen solche Membranen zum Austrocknen insbesondere dann, wenn der Verbrennungs-Sauerstoff mittels eines Luftstromes der Zelle zugeführt wird, jedoch auch aufgrund der Eigenschaft des Protonenstromes, Wassermoleküle von der Anode zur Kathode hin zu transportieren.

- 40 Das obere Ende der thermischen Stabilität der bekannten Folie bzw. deren Sulfonsäuregruppen liegt bei 90 bis 100°C; der morphologische Aufbau beginnt bei höheren Temperaturen zusammenzubrechen.

- Höheren Betriebstemperaturen verschließt sich daher die bekannte perfluorierte Ionomermembran als eigenständige Folie, so daß sie für folgende Anwendungen ungeeignet ist:

- 45 a) Verwendung von Wasserstoff aus reformiertem Methanol bei Temperaturen über 130°C als Brennstoff (dieses Verfahren ist beschrieben bei U. Benz et al., "Spektrum der Wissenschaft" (Juli 1995) 97-104);
b) Verwendung bei Temperaturen über 130°C typischer Weise 150-200°C für direkte Oxidation von Methanol an der Anode.

Darstellung der Erfindung

- 55 Aufgabe der Erfindung ist es, eine Membran-Elektroden-Einheit für eine Brennstoffzelle bereitzustellen, welche die genannten vorteilhaften Eigenschaften der perfluorierten Ionomermembran mit den folgenden Eigenschaften ergänzt:

1. Verringerung der Herstellungskosten gegenüber der Polymermembran des Standes der Technik
2. Verringerung der Schadstoffe beim Entsorgen
3. Temperaturbeständigkeit bis zu 200°C im Interesse der Verringerung der Wirkung von Katalysatorgiften, der
60 Verwendbarkeit von Wasserstoff aus reformiertem Methanol als Brennstoff, der internen Reformierung von Methanol bzw. der direkten Oxidation von Methanol.

- Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einer Membranelektroden-Einheit nach dem Oberbegriff durch die kennzeichnenden Merkmale von Anspruch 1 gelöst. Auf vorteilhafte Ausgestaltungen nehmen die Unteransprüche Bezug.

- 65 Erfindungsgemäß ist es vorgesehen, daß der Protonenleiter gebildet ist durch einen Mikrofaser-Vliesstoff, der mit einem Elektrolyten bis zur Sättigung getränkt ist; wobei der Vliesstoff bei Temperaturen bis zu +200°C sowie unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen chemisch inert gegenüber dem Elektrolyten ist, wobei das Vliesstoffgewicht: 20 bis 200 g/m² beträgt wobei die Vliesstoffdicke maximal 1 mm beträgt und wobei das Porenvolumen: 65 bis 92% be-

trägt.

Der mittlere Porenradius des Mikrofaservliesstoffs soll 20 nm bis 10 µm betragen.

Bei dem erfindungsgemäßen Gegenstand stellt das Vliesstoffgerüst des Mikrofaservliesstoffs die mechanische Beständigkeit der Membran sicher, so daß der Elektrolyt diese Aufgabe nicht mehr erfüllen muß. Hierdurch können die Materialkosten für die Membran um bis zu 90% reduziert werden, verglichen z. B. mit den Aufwendungen für die Herstellung einer entsprechend dimensionierten, eigenständigen Membran aus perfluoriertem Ionomer.

Der Mikrofaservliesstoff kann mit perfluoriertem Ionomer gefüllt sein, wobei das perfluorierte Ionomer ein Polytetrafluorethylen mit sulfonierten Perfluorvinylether-Seitenketten sein kann. Als Alternative bietet es sich an, den Mikrofaservliesstoff mit ein- bis 5-molarer, wäßriger Schwefelsäurelösung oder mit konzentrierter Phosphorsäure zu tränken. Des weiteren ist es möglich, hydratisiertes Zirkoniumphosphat und Ammoniumdihydrogenphosphat zu verwenden.

Die folgenden Beispiele sollen verdeutlichen, daß die Erfindung bezüglich der Leistung der Brennstoffzelle (Ionenleitfähigkeit) einer reinen Polymermembran aus perfluoriertem Ionomer gleichzusetzen ist, ohne die bisherigen, kostspieligen Werkstoffe verwenden zu müssen.

Ausführung der Erfindung

Den Beispielen sind Basismaterialien gemeinsam, welche im folgenden beschrieben werden:

Vliesstoffmaterial: Polysulfon-Fasern mit rechteckigem Querschnitt (Breite 6 bis 13 µm, Höhe 1,7 bis 2,4 µm)

Mechanische Eigenschaften des Polysulfon-Materials: Schmelzbereich: 343 bis 399°C

Zugfestigkeit: 70 MPa

Bruchdehnung: 50 bis 100%

E-Modul: 2,4 GPa

Biegetemperatur unter 1,8 MPa Last: 174°C.

Herstellung der Fasern: Verspinnen einer Lösung von Polysulfon in Methylenchlorid im elektrostatischen Feld. Beispielfähig kann dazu eine Vorrichtung gemäß DE-OS 26 20 399 verwendet werden. Die Fasern werden auf einem linear kontinuierlich bewegten, textilen Träger gesammelt.

Vliesstoff-Eigenschaften:

Gewicht: 150 g/m²

Dicke (komprimiert): 0,05 mm

Dicke (getränkt mit Elektrolyt): 0,18 mm

Mittlere Porenradien im unkomprimierten Zustand: 8 µm

Mittlere Porenradien im komprimierten Zustand: 4 µm

Porenvolumen: 83%.

Die Temperaturbeständigkeit der erfindungsgemäßen Membran wird, wenn dem nicht andere Gründe entgegenstehen, im wesentlichen vom Vliesstoffmaterial bestimmt und endet demzufolge erst bei etwa 174°C für den reinen Faserwerkstoff Polysulfon. Infolge der mechanischen Verbindung der Fasern im Vliesstoff untereinander erhöht sich die mechanische Stabilität zudem auch bis zu Temperaturen von 250°C. Somit ist ein Hochtemperatur-Betrieb der Brennstoffzelle möglich, was die Vergiftung des Anodenkatalysators deutlich reduzieren kann.

Beispiel 1

Der Mikrofaservliesstoff wird mit flüssigem Nafion, einem handelsüblichen, perfluorierten Ionomeren der Firma DuPont, in einer Glasfritte von 16 mm Durchmesser überschichtet. Durch Anlegen eines leichten Unterdruckes wird die flüssige Phase in die Porenstruktur des Vliesstoffs gesogen. Zur Entfernung von Lösungsmitteln wird die so getränkte Membran bei 60°C im Trockenschrank behandelt. Die Aufbewahrung bis zur Weiterverarbeitung ist danach in destilliertem Wasser möglich.

Beispiele 2 bis 4

Der Mikrofaservliesstoff wird mit drei verschiedenen molaren, wässrigen Schwefelsäure-Lösungen analog Beispiel 1 getränkt, wobei jedoch zur Herabsetzung der Viskosität die Schwefelsäure auf etwa 70°C erhitzt wird. Ohne ein anderes Ergebnis zu erhalten, kann der Vliesstoff auch in der auf 70°C erhitzten Säure einige Minuten ausgekocht werden.

Die Aufbewahrung der so erhaltenen Membran erfolgt zweckmäßig in dem entsprechenden Tränkmedium.

Für die auf diese Weise präparierten Membranen wurden mit einer Methode nach DIN 53 779 vom März 1979 folgende spezifische Leitfähigkeiten ermittelt:

Beispiel	Meßtemperatur °C	spez. Leitfähigkeit S/cm
1	23	0,016
2 1 M H ₂ SO ₄	18	0,031
3 3 M H ₂ SO ₄	18	0,041
4 5 M H ₂ SO ₄	18	0,080
5 (Vergleichsbsp.)	25	0,070

Beispiel 5 in der Tabelle repräsentiert ein Vergleichsbeispiel für entsprechende Messungen an einer 125 µm dicken, selbsttragenden Polymermembran des Standes der Technik aus perfluoriertem Ionomer (Nafion-117, DuPont).

Die Werte für die spezifische Leitfähigkeit S/cm zeigen deutlich, daß mit der erfindungsgemäßen, gegenüber reinem Nafion wesentlich kostengünstigeren, konstruktiv einfacheren und mechanisch beständigeren Membran der Betrieb einer Brennstoffzelle mit dem Stand der Technik entsprechenden Leistungen möglich ist. Für den Einsatz bei Temperaturen über 100°C ist als Ionenleiter konzentrierte Phosphorsäure brauchbar.

Im Vergleich zu einer gequollenen Nafion-Membran von beispielsweise 125 µm Dicke sind die in den Beispielen 1 bis 4 verwendeten, mit Elektrolyt getränkten Vliesstoffe doppelt so dick.

Die Leistung der Brennstoffzelle, welche sich aus dem Produkt von Spannung und Stromstärke ergibt, kann nicht nur durch höhere Säurekonzentrationen, d. h. höhere spezifische Leitfähigkeiten S/cm, erreicht werden, sondern auch durch Erniedrigung der Diffusionshemmung durch die Verwendung dünnerer Vliesstoffe.

Beispielhaft sind in der Figur die entsprechenden Strom/Spannungskurven bei Raumtemperatur gezeigt, welche den Beispielen 1, 3 und 5 entsprechen. Es ergibt sich, daß, verglichen mit dem Stand der Technik (Beispiel 5), vergleichbare Kurvenverläufe durch die erfindungsgemäßen Membranen erzielt werden. Die oben angesprochenen Effekte einer höheren Zellenleistung durch höhere Säurekonzentration beziehungsweise dünnere Vliesstoffmaterialien würde sich bei dieser Darstellung durch eine Verschiebung der Kurven in positiver Richtung der Ordinate auswirken.

Auf Grund der hohen Temperaturbeständigkeit des Vlieses sind für Anwendungen bei Temperaturen über 100°C als Elektrolyte auch konzentrierte Phosphorsäure brauchbar.

Patentansprüche

1. Membran-Elektroden-Einheit für eine Brennstoffzelle, umfassend eine gegebenenfalls mit einem Katalysator beschichtete Anode, eine gegebenenfalls mit einem Katalysator beschichtete Kathode, einen zwischen der Anode und Kathode befindlichen Protonenleiter, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Protonenleiter gebildet ist durch einen Mikrofaser-Vliesstoff, der mit einem Elektrolyten bis zur Sättigung getränkt ist; wobei der Vliesstoff bei Temperaturen bis zu +200°C sowie unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen chemisch inert gegenüber dem Elektrolyten ist, wobei das Vliesstoffgewicht: 20 bis 200 g/m² beträgt; wobei die Vliesstoffdicke kleiner ist als 1 mm und wobei das Porenvolumen: 65 bis 92% beträgt.

2. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Mikrofaser-Vliesstoff einen mittleren Porenradius von 20 nm bis 10 µm aufweist.

3. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Mikrofaser-Vliesstoff mit perfluoriertem Ionomer gefüllt ist.

4. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das perfluorierte Ionomer ein Polytetrafluorethylen mit sulfonierten Perfluorvinylether-Seitenketten ist.

5. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Mikrofaser-Vliesstoff mit ein- bis 5-molarer, wäßriger Schwefelsäurelösung getränkt ist.

6. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Mikrofaser-Vliesstoff mit konzentrierter Phosphorsäure getränkt ist.

7. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Mikrofaser-Vliesstoff

DE 198 21 978 A 1

mit hydratisiertem Zirkoniumphosphat oder Ammoniumdihydrogenphosphat getränkt ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig.1

